

RECEIVING MEDIUM, PRODUCTION THEREOF AND IMAGE FORMING METHOD

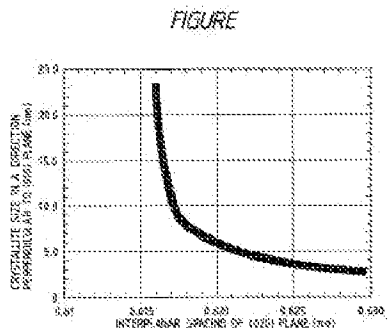
Patent number: JP9099627 (A)
Publication date: 1997-04-15
Inventor(s): YOSHINO HITOSHI [JP]; EGUCHI TAKEO [JP]; MIURA KYO [JP] +
Applicant(s): CANON KK [JP] +
Classification:
- **international:** **B41M5/00; B41M5/50; B41M5/52; B41M5/00; B41M5/50;** (IPC1-7): B41M5/00
- **european:** B41M5/52C
Application number: JP19950265464 19951013
Priority number(s): JP19950265464 19951013; JP19940262598 19941026; JP19950198647 19950803

Also published as:
JP2887098 (B2)
EP0709222 (A1)
EP0709222 (B1)
US5707716 (A)
ES2123890 (T3)

more >>

Abstract of JP 9099627 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a receiving medium having ink selecting width, high in optical density in a printing part, having good transparency and reduced in the falling off of a powder, cracking or curl. **SOLUTION:** In a receiving medium wherein an ink receiving layer containing alumina hydrate having a boehmite structure is provided on a base material or composed by internally adding alumina hydrate to a fibrous material, the surface interval of (020) surface in alumina hydrate in the ink receiving layer or the fibrous substance is 0.617-0.620nm and the crystal thickness in the direction vertical to (010) surface is 6.0-10.0nm.



.....
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-99627

(43)公開日 平成9年(1997)4月15日

| | | | | |
|--------------------------|------|--------|--------------|--------|
| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| B 4 1 M 5/00 | | | B 4 1 M 5/00 | B |

審査請求 有 請求項の数26 O L (全 20 頁)

| | | | |
|-------------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平7-265464 | (71)出願人 | 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)10月13日 | (72)発明者 | 芳野 斉 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平6-262598 | (72)発明者 | 江口 岳夫 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 |
| (32)優先日 | 平6(1994)10月26日 | (72)発明者 | 三浦 協 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (J P) | (74)代理人 | 弁理士 丸島 儀一 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平7-198647 | | |
| (32)優先日 | 平7(1995)8月3日 | | |
| (33)優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

(54)【発明の名称】 被記録媒体、その製造方法及び画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 インクの選択幅が広く、印字部の光学濃度が高く、透明性が良好で、粉落ち、クラックやカールの少ない被記録媒体を提供する。

【解決手段】 基材上にベーマイト構造を持つアルミナ水和物を含むインク受容層を有するか又は繊維状物質に前記アルミナ水和物を内添してなる被記録媒体であって、インク受容層中又は繊維状物質中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下であり、且つ(010)面に垂直方向の結晶厚さが6.0~10.0nmの範囲であることを特徴とする被記録媒体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含む被記録媒体であって、アルミナ水和物の(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下であり、かつ(010)面に垂直方向の結晶厚さが6.0～10.0nmの範囲にあることを特徴とする被記録媒体。

【請求項2】 ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含む被記録媒体であって、アルミナ水和物の(020)面の面間隔が0.617nm以下であるアルミナ水和物を1種類以上と、ベーマイト構造を有し、(020)面の面間隔が0.620nm以上であるアルミナ水和物を1種類以上をそれぞれ含み、かつアルミナ水和物全体の(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下であり、かつ(010)面に垂直方向の結晶厚さが6.0～10.0nmの範囲にある請求項1に記載の被記録媒体。

【請求項3】 前記ベーマイト構造を有するアルミナ水和物が、基材上に設けられたインク受容層に含まれるか、もしくは繊維状物質に内添されている請求項1または2に記載の被記録媒体。

【請求項4】 インク受容層がバインダを含む請求項3に記載の被記録媒体。

【請求項5】 アルミナ水和物とバインダの混合比が、重量基準で5:1～20:1の範囲にある請求項4に記載の被記録媒体。

【請求項6】 アルミナ水和物とバインダの混合比が、重量基準で7:1～15:1の範囲にある請求項5に記載の被記録媒体。

【請求項7】 面間隔が0.617nm以下であるアルミナ水和物と面間隔が0.620nm以上であるアルミナ水和物との混合比が重量基準で10:1～1:10の範囲にある請求項2に記載の被記録媒体。

【請求項8】 面間隔が0.617nm以下であるアルミナ水和物と面間隔が0.620nm以上であるアルミナ水和物との混合比が重量基準で5:1～1:5の範囲にある請求項7に記載の被記録媒体。

【請求項9】 アルミナ水和物が二酸化チタンを含有する請求項1に記載の被記録媒体。

【請求項10】 二酸化チタンの含有量が、アルミナ水和物の0.01～1.00重量%の範囲にある請求項9に記載の被記録媒体。

【請求項11】 アルミナ水和物の平均アスペクト比が3～10の範囲にある請求項1に記載の被記録媒体。

【請求項12】 アルミナ水和物の平均粒子直径または平均粒子長さが1～50nmの範囲にある請求項1に記載の被記録媒体。

【請求項13】 インク受容層のBET比表面積が70～300m²/gの範囲にある請求項3に記載の被記録媒体。

【請求項14】 インク受容層の平均細孔半径が2.0～20.0nmで、細孔径分布の半値幅が2.0～15.0の範囲にある請求項3に記載の被記録媒体。

【請求項15】 インク受容層の細孔径分布が2つ以上の極大を有する請求項3に記載の被記録媒体。

【請求項16】 2つ以上の極大が、細孔半径10.0nm以下と10.0～20.0nmの範囲にある請求項15に記載の被記録媒体。

【請求項17】 インク受容層の細孔容積が0.4～0.6cm³/gの範囲にある請求項3に記載の被記録媒体。

【請求項18】 インク受容層の細孔容積が8cm³/m²以上である請求項3に記載の被記録媒体。

【請求項19】 インク受容層の等温吸着線から求めた、最大吸着ガス量の90%での吸着と脱離の相対圧差が0.2以下である請求項3に記載の被記録媒体。

【請求項20】 ベーマイト構造を有し、(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下であるアルミナ水和物を用いてアルミナ水和物の分散液を調製し、前記分散液を基材上に塗工してインク受容層を形成するか、または繊維状物質に内添して、アルミナ水和物の(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下であり、かつ(010)面に垂直方向の結晶厚さが6.0～10.0nmである被記録媒体を製造することを特徴とする被記録媒体の製造方法。

【請求項21】 ベーマイト構造を有し、(020)面の面間隔が0.617nm以下のアルミナ水和物を1種類以上と、ベーマイト構造を有し、(020)面の面間隔が0.620nm以上のアルミナ水和物を1種類以上とを用いて、アルミナ水和物の分散液を調製し、前記分散液を基材上に塗工してインク受容層を形成するか、または繊維状物質に内添して、アルミナ水和物全体の(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下であり、かつ(010)面に垂直方向の結晶厚さが6.0～10.0nmである被記録媒体を製造することを特徴とする被記録媒体の製造方法。

【請求項22】 前記分散液にずり応力0.1～100.0N/m²の分散処理を加える請求項20に記載の被記録媒体の製造方法。

【請求項23】 前記ずり応力が0.1～50.0N/m²の範囲にある請求項22に記載の被記録媒体の製造方法。

【請求項24】 インクの小滴を微細孔から吐出させ、被記録媒体に付与して印字を行なう画像形成方法において、被記録媒体として請求項1乃至19に記載の被記録媒体を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項25】 インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させる請求項24に記載の画像形成方法。

【請求項26】 請求項1乃至19に記載された被記録媒体に画像が形成されてなる印字物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクを用いた記録に好適な被記録媒体及びその製造法に関し、とりわけ画像濃度が高く、色調が鮮明で、しかもインク吸収能力に優れたインクジェット用被記録媒体、その製造方法及びそれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの被記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行なうものであるが、高速低騒音、多色化が容易、記録パターンとの融通性が大きい、現像・定着が不要などの特徴があり、各種画像の記録装置として情報機器をはじめ各種の用途において急速に普及している。さらに多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画と比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少ない場合には通常の多色印刷や印画によるよりも安価であることからフルカラー画像記録の分野にまで広く応用されつつある。

【0003】インクジェット記録方式において、記録の高速化、高精細化、フルカラー化などの記録特性の向上に伴って記録装置、記録方法の改良が行われてきたが、被記録媒体に対しても高度な特性が要求されるようになってきた。かかる問題点を解決するために、従来から多種多様の被記録媒体の形態が提案されてきた。たとえば特開昭55-5830号公報には支持体表面にインク吸収性の塗工層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、特開昭55-51583号公報には被覆層中の顔料として非晶質シリカを用いた例が開示されている。

【0004】また、米国特許明細書第4879166号、同5104730号、特開平2-276670号公報、同5-32413号公報、同5-32414号公報では、擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を用いたインク受容層を有する記録シートが提案されている。

【0005】しかしながら、従来の被記録媒体には以下の問題点が発生している。

【0006】1. インクに含まれる染料の吸着性や発色性が不十分であるため、印字部の光学濃度が高くできないという問題がある。これを解決するために、たとえば特開平5-32414号公報では、(020)面の面間隔が 6.17Å (0.617nm) 以下のアルミナゾルを用いた被記録媒体が開示され、面間隔が小さくなると印字部の光学濃度が高くなることが示されている。しかし面間隔が小さくなると、アルミナ水和物表面が疎水性になるため、インク中の溶媒成分の吸収が悪くなるという別の問題が発生し、印字部にハジギが発生して画像品位が低くなり、さらに親水性の高い染料を用いた場合には、逆に光学濃度が低くなったり、ニジミやビーディン

グが発生する。他に親水性樹脂であるバインダーとの結合力が弱くなるため粉落ちやクラックが発生するという問題点がある。

【0007】2. 多孔質材料を用いて形成したインク受容層は透明性が不十分であるため、印字部が白濁したり、印字部の光学濃度が高くできない問題がある。特開平5-32413号公報及び同5-32414号公報では、(010)面に垂直方向の結晶厚さが 60Å (6.0nm) 以上または 70Å (7.0nm) 以上の、ヘイズが少なく透明性が高いアルミナゾルと、これを用いた被記録媒体が開示されている。

【0008】しかしながら、特開昭59-3020号公報や軽金属、VOL22、No. 4、295~308頁に、加熱処理や分散処理によってアルミナ水和物の結晶構造が変化することが開示されていて、さらにClays and Clay Minerals、vol. 28、No. 5、p373~380、1980年には、アルミナ水和物の結晶構造は分散液の乾燥条件によっても変化することが開示されている。

【0009】アルミナ水和物の(020)面の面間隔および(010)面に垂直方向の結晶厚さをいくら規定しても、そのアルミナ水和物にバインダーを添加して塗工用分散液を作ってから、塗工・乾燥工程を経て製造された被記録媒体中でのアルミナ水和物の(020)面の面間隔および(010)面に垂直方向の結晶厚さは、用いたアルミナ水和物またはアルミナゾルとは同一にならないので、被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔、(010)面に垂直方向の結晶厚さ、及びアルミナ水和物の分散液から一連の工程を経て被記録媒体を得る方法については示されていない。

【0010】3. OHP用フィルムなどの透過光で画像を観察する用途や高い光学濃度を得るために、インク受容層の透明性が高い被記録媒体が求められている。米国特許明細書第5104730号や特開平2-276670号公報には、細孔半径 100Å (10.0nm) 以上の細孔容積が $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である多孔質インク受容層を持つ被記録媒体が開示されており、ヘイズの値が小さくなることが示されている。しかし、透明性には結晶厚さが大きく影響しているため、細孔半径や細孔容積を規定するだけでは、インク受容層の透明性を改良することはできない。

【0011】4. カラー画像の印字では被記録媒体に対するインクの付与量が多くなるので、インクが溢れ出したり、画像のニジミが発生して画像の印字品位が悪くなってしまう問題や、印字濃度が低いという問題がある。これを解決するために、特開昭58-110288号公報及び特開平2-267760号公報では、細孔径分布の特定の半径に極大値を持たせた被記録媒体が開示されている。細孔半径とその細孔容積を規定して良好なインク吸収性、印字濃度及び解像性を得るという思想に基づ

くものであるが、印字濃度や解像度をあまり高くできないという問題点があり、結晶構造を規定しなければ、細孔径分布、細孔容積を規定するだけでは解決できない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点を解決する目的でなされたものであり、インクを選択幅が広く、印字部の光学濃度が高く、透明性が良好で、クラック、粉落ちやカールの少ない被記録媒体、その製造方法及びこれを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本発明によって達成される。

【0014】すなわち本発明は、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含む被記録媒体であって、アルミナ水和物の(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下であり、かつ(010)面に垂直方向の結晶厚さが6.0~10.0nmの範囲にあることを特徴とする被記録媒体である。

【0015】また本発明は、ベーマイト構造を有し、(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下であるアルミナ水和物を用いてアルミナ水和物の分散液を調製し、前記分散液を基材上に塗工してインク受容層を形成するか、または繊維状物質に内添して、アルミナ水和物の(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下であり、且つ(010)面に垂直方向の結晶厚さが6.0~10.0nmである被記録媒体を製造することを特徴とする被記録媒体の製造方法である。

【0016】更に本発明は、ベーマイト構造を有し、(020)面の面間隔が0.617nm以下のアルミナ水和物を1種類以上と、ベーマイト構造を有し、(020)面の面間隔が0.620nm以上のアルミナ水和物を1種類以上を用いて、アルミナ水和物の分散液を調製し、前記分散液を基材上に塗工または繊維状物質に内添して、アルミナ水和物全体の(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下であり、かつ(010)面に垂直方向の結晶厚さが6.0~10.0nmである被記録媒体を製造することを特徴とする被記録媒体の製造方法である。

【0017】本発明は、インクの小滴を微細孔から吐出させ、被記録媒体に付与して印字を行なう画像形成方法において、被記録媒体として上記記載の被記録媒体を用いることを特徴とする画像形成方法であり、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させることを含む。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の被記録媒体を用いることで、インク溶媒の吸収性と染料の吸着性の両方を満足し、インク及び染料の選択幅が広く、ドット径の揃っ

た、クラックの少ない、耐水性に優れた被記録媒体を得ることができる。

【0019】本発明の被記録媒体は、基材上に主としてベーマイト構造を示すアルミナ水和物とバインダーから形成されているインク受容層が形成された構成であるか、または、繊維状物質にベーマイト構造を示すアルミナ水和物が内添された構成である。

【0020】アルミナ水和物は正電荷を持っているためインク中の染料の定着が良く、発色性に優れた画像が得られ、しかもシリカ系化合物で発生している黒色インクの茶変、耐光性などの問題点を生じないため、インク受容層に用いる材料としては好ましい。

【0021】本発明の被記録媒体中に存在するアルミナ水和物としては、X線回折法でベーマイト構造を示すアルミナ水和物が、染料の吸着性とインク吸収性及び透明性が良いので最も好ましい。

【0022】アルミナ水和物は下記の一般式により定義される。

【0023】 $Al_2O_{3-n}(OH)_{2n} \cdot mH_2O$
式中、nは0~3の整数の一つを表し、mは0ないし10、好ましくは0ないし5の値を示す。 mH_2O の表現は、多くの場合に結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであり、そのために、mはまた整数でない値をとることもできる。

【0024】一般にベーマイト構造を示すアルミナ水和物の結晶は、その(020)面が巨大平面を形成する層状化合物であり、X線回折図形に特有の回折ピークを示す。ベーマイト構造としては、完全ベーマイトの他に擬ベーマイトと称する、過剰な水を(020)面の層間を含んだ構造を取ることもできる。この擬ベーマイトのX線回折図形は完全ベーマイトよりもブロードな回折ピークを示す。完全ベーマイトと擬ベーマイトは明確に区別できるものではないので、本発明では特に断らない限り、両者を含めてベーマイト構造を示すアルミナ水和物という(以下、アルミナ水和物という)。

【0025】回折角度 2θ が $14 \sim 15^\circ$ に現れる(020)面のピークを測定して、ピークの回折角度 2θ と半値幅Bから、(020)面の面間隔はブラッグ(Bragg)の式、(010)面に垂直方向の結晶厚さはシェラー(Scherrer)の式を用いて求めることができる。

【0026】(020)面の面間隔は、アルミナ水和物の層間に含まれた過剰な水の含有量の目安として用いることができる。一般に面間隔が狭いアルミナ水和物は(020)面の層間の過剰水の含有率が少ないために疎水性が強くなり、面間隔が広いアルミナ水和物は(020)面の層間の過剰水の含有率が比較的多くなって親水性が強くなる。(020)面の面間隔は、ベーマイト単結晶では0.611nm程度であり、層間に過剰な水が多く含まれた一般的な擬ベーマイトでは0.63~0.

66nmの範囲にある。

【0027】本発明で用いるアルミナ水和物の製造方法としては、特に限定されるものではないが、ベーマイト構造を持つアルミナ水和物を製造できる方法であれば、例えば、アルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミン酸ナトリウムの加水分解などの公知の方法で製造することができる。また特開昭56-120508号公報に開示されているように、X線回折的に無定形のアルミナ水和物を、水の存在下で50℃以上で加熱処理することによって、ベーマイト構造に変えて用いることができる。

【0028】特に好ましく用いられる方法は、長鎖のアルミニウムアルコキシドに対して酸を添加して加水分解・解膠を行うことによってアルミナ水和物を得る方法である。ここで長鎖のアルミニウムアルコキシドとは、例えば炭素数が5以上のアルコキシドであり、とりわけ炭素数が12~22のアルコキシドを用いることが、後述するようにアルコール分の除去、およびアルミナ水和物の形状制御が容易になるため好ましい。

【0029】添加する酸としては、有機酸及び無機酸の中から1種類以上を自由に選択して用いることができるが、硝酸が加水分解の反応効率及び得られたアルミナ水和物の形状制御の容易性、分散性の点で好ましい。この工程の後に水熱合成などを行って粒子径を調整することも可能である。硝酸を含むアルミナ水和物分散液を用いて水熱合成を行なうと、水溶液中の硝酸がアルミナ水和物表面に硝酸根として取り込まれるため水分散性を向上させることができる。

【0030】上記アルミニウムアルコキシドの加水分解による製造方法は、アルミナヒドロゲルやカチオン性アルミナを製造する方法と比較して、各種イオンなどの不純物が混入しにくいという利点がある。さらに長鎖のアルミニウムアルコキシドは加水分解後の長鎖アルコールが、例えばアルミニウムイソプロキシドなどの短鎖のアルコキシドを用いる場合と比較してアルミナ水和物の脱アルコールを完全に行うことができるという利点もある。また加水分解の開始時の溶液のpHを6以下に設定することが好ましい。pHが8以上になると、最終的に得られるアルミナ水和物が結晶質になる。

【0031】アルミナ水和物のベーマイト構造は、加水分解や解膠の条件（装置、温度、時間、液のpH）、水熱合成の条件（装置や温度、圧力、回数、反応時間、液のpH）、アルミナ水和物分散液の乾燥条件（装置、温度、時間）などの製造条件によって決めることができる。

【0032】用いるアルミナ水和物や装置によって異なるが、加水分解工程や解膠工程、水熱合成工程、乾燥工程などの各工程の工程温度が高い程、また工程時間が長い程、(020)面の面間隔は狭くなる。製造時以外にもベーマイト構造は後工程で変えることが可能である。

特開昭59-3020号公報に開示されているように、加熱処理によって回折ピークはよりシャープになる。これは(020)面の作る層間に含まれている過剰な水が脱離したことによるものである。120℃、1時間以上の熱処理でほぼ安定な構造になり、回折ピークは変化しなくなる。逆に軽金属、VOL. 22、No. 4、295~308頁に記載されているように、摩砕などの強い分散処理を加えることで回折ピークはよりブロードになる。

【0033】一般にベーマイト構造のアルミナ水和物は、160~250℃に転移点を持っていて、この転移点を越える温度まで加熱すると結晶構造が結晶質に変化するので、ベーマイト構造を保つためには好ましくない。また被記録媒体に用いるアルミナ水和物の面間隔や結晶厚さなどのベーマイト構造は、製造途中の熱履歴を持っていて、製造時の最も高い温度以下の温度に後工程で加熱処理を行なってもベーマイト構造などの結晶構造は変化しない。被記録媒体中のアルミナ水和物のベーマイト構造を保つためには、アルミナ水和物の加熱処理や被記録媒体の製造工程の温度は転移点以下であることが好ましい。

【0034】本発明の被記録媒体は、アルミナ水和物とバインダーを用いてインク受容層を形成するか、またはアルミナ水和物を繊維状物質に内添して形成される。前述したように、被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶構造は、用いるアルミナ水和物だけで決まるものではなく、アルミナ水和物を分散した塗工液の分散条件、乾燥時の加熱条件によって変えることができる。また数種類のアルミナ水和物を併用することによって、被記録媒体中のアルミナ水和物全体の結晶構造を変えることもできる。

【0035】被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶構造は、一般的なX線回折法によって測定することができる。アルミナ水和物、これを含むインク受容層を形成した被記録媒体、またはアルミナ水和物を内添した被記録媒体を測定セルに取り付けて回折角度 2θ が $14\sim 15^\circ$ に現れる(020)面のピークを測定して、(020)面の面間隔と(010)面に垂直方向の結晶厚さを求めることができる。

【0036】本発明における被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔は0.617nmを越え0.620nm以下である範囲が好ましい。この範囲では使用する染料の選択幅が広くなり、疎水性、親水性の染料のどちらの染料を用いて印字しても、印字部の光学濃度が高くなり、かつニジミやビーディング、ハジキの発生が少なくなる。また疎水性、親水性の染料を併用して印字しても、光学濃度や印字ドット径が染料の種類によらず均一になる。またインク中に親水性または疎水性の材料を含んでいても印字部の光学濃度やドット径の変化がなく、ニジミやビーディング、ハジキの発生が少な

い。その上、被記録媒体のカールやタックの発生を防ぐこともできる。

【0037】その理由は、(020)面の面間隔が上記範囲内であれば、被記録媒体中のアルミナ水和物の疎水性、親水性の量比率が適度な範囲であるためである。その結果、インク中の親水性、疎水性などの各種染料の吸着力が良く、かつインク中の各種溶媒成分のなじみが良くなる。また(020)面の面間隔が上記範囲では、アルミナ水和物から脱離する水分量が少ないため、被記録媒体の製造時のカールが小さくなり、さらにアルミナ水和物に出入りする水分量も少なくなって経時変化によるカールやタックが少なくなると推測される。

【0038】ここで本発明で言うニジミとは、一定の面積にベタ印字したとき、染料により着色される部分が印字した面積よりも広く(大きく)なることであり、ビーディングとは、ベタ印字部で発生するインク滴同士の凝集による粒状の濃度ムラが現れる現象をいい、ハジキとは、ベタ印字部に着色されない部分が生じることをいう。

【0039】被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔が0.617nm以下になると特開平5-32414号公報に開示されているように、ある種の染料では吸着性が良くなるため印字部の光学濃度は高くなるが、親水性の染料では逆にニジミやビーディングが発生し易くなる。さらにアルミナ水和物表面の疎水性が強くなるため、インクの濡れ性が不足してハジキが生じたり、触媒活性点が増えるため印字部の経時変色が起こり易くなる。

【0040】被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔が0.620nm以上になるとインク中の溶媒の吸収性は良くなるが、インクがニジミ易くなるため印字部の光学濃度は低くなる。またアルミナ水和物の層間に含まれる水分が多いため、塗工乾燥時に脱離する水分量が多くなり、製造時に被記録媒体にカールが発生し易くなる。またアルミナ水和物の吸水量が多いため、経時変化によってカールやタックが発生したり、インク吸収量や印字部の光学濃度、ドット径が変化する。さらにアルミナ水和物表面が親水性になるため、疎水性の強い染料を用いた場合にはニジミやビーディングが発生し易くなり、かつ画像の耐水性が低下する。

【0041】本発明における被記録媒体中のアルミナ水和物の(010)面に垂直方向の結晶厚さは6.0~10.0nmの範囲が好ましい。この範囲ではインク受容層の透明性が良く、また被記録媒体のインク吸収性及び染料の吸着性が良く、クラックや粉落ちが少なくなるため好ましい。

【0042】この結晶厚さが6.0nm未満になると、アルミナ水和物とバインダーや繊維状物質との結合力が弱くなってクラックや粉落ちが発生し易くなる。またインク溶媒の吸収性は良くなるが、染料の吸着力が弱くな

って印字部の光学濃度が低くなったり、画像の耐水性が低下する。逆に結晶厚さが10.0nmを越えるとインク受容層にヘイズが発生するために透明性が低下し、さらに透明性の低下に伴って色彩性や光学濃度も低下する。内添したアルミナの着色度が高くなって色彩性や光学濃度が低下したり、紙面に光輝く異物が見えるようになる。

【0043】本発明者の知見によれば、被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔と(010)面に垂直方向の結晶厚さとの間には図1に示すような関係があり、(020)面の面間隔を上記範囲にすることで(010)面に垂直方向の結晶厚さを6.0~10.0nmに調整し易くなる。(020)面の面間隔が0.617nm以下の領域では、結晶厚さが急激に大きくなるために、結晶厚さを上記範囲内に調整するのが困難になり、0.620nm以上の領域では結晶厚さが上記範囲よりも小さくなる。(020)面の面間隔を上記範囲に調整することによって、前記インク中の染料の選択性とインク吸収性、クラック、粉落ち、カール、タック、透明性などの特性をすべて満足した被記録媒体を得ることができる。

【0044】本発明においては、さらに別な実施形態として、(020)面の面間隔が0.617nm以下で、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を1種類以上と、(020)面の面間隔が0.620nm以上で、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を1種類以上をそれぞれ含み、被記録媒体中のアルミナ水和物全体では(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下である範囲にすることも可能である。この方法ではさらに積極的に被記録媒体中のアルミナ水和物の疎水性と親水性の割合を調整することが可能である。

【0045】本発明者の知見によれば、図1に示す被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔と(010)面に垂直方向の結晶厚さの関係は、(020)面の面間隔の異なるアルミナ水和物を複数併用した場合にも成り立ち、被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔を0.617nmを越え0.620nm以下に調整することによって、(010)面に垂直方向の結晶厚さを6.0~10.0nmにすることができる。

【0046】(020)面の面間隔が0.617nm以下である疎水性の強いアルミナ水和物と(020)面の面間隔が0.620nm以上である親水性の強いアルミナ水和物を併用し、被記録媒体中のアルミナ水和物全体の(020)面の面間隔は0.617nmを越え0.620nm以下であり、かつ(010)面に垂直方向の結晶厚さが6.0~10.0nmの範囲とすることで、さらに染料の選択幅が広くできるという利点がある。

【0047】また、本発明で用いられるアルミナ水和物としては、X線回折法でベーマイト構造を示すものであ

れば、二酸化チタンやシリカなどの金属酸化物を含有したアルミナ水和物を用いることもできる。

【0048】金属酸化物の中では二酸化チタンが染料の吸着量が増加する点とアルミナ水和物の分散性を損わない点で最も好ましい。二酸化チタン含有比率はアルミナ水和物の0.01~1.00重量%の範囲であることが、染料の吸着量が増加するため好ましい。この範囲では印字部の光学濃度が高くなり、かつ印字部の耐水性が良くなる。より好ましい範囲は0.13~1.00重量%であり、染料の吸着速度が早くなってニジミやビーディングが発生しにくくなる。

【0049】二酸化チタンの含有量はアルミナ水和物を硼酸に融解してICP法で調べることができる。またアルミナ水和物中の二酸化チタンの分布とチタンの価数はESCAを用いて分析することができる。アルミナ水和物の表面をアルゴンイオンで100秒、500秒エッチングしてESCAで観察することで、二酸化チタンの含有量の分布量の変化を調べることができる。さらに前記二酸化チタンはチタンの価数が+4価であることが印字部の変色防止のために重要であり、前記二酸化チタン中のチタンの価数が+4価よりも小さくなると、二酸化チタンが触媒として働くようになってバインダーが劣化してひび割れや粉落ちが発生し易くなったり、印字された染料が変色し易くなる。

【0050】二酸化チタンの含有は、アルミナ水和物の表面近傍だけでも良く、内部まで含有していても良い。また含有量が表面から内部にかけて変化していても良い。表面のごく近傍にのみ二酸化チタンが含有されると、アルミナ水和物のバルクの結晶構造や物理的性質が維持され易いので、さらに好ましい。二酸化チタンを含有するアルミナ水和物としては、例えば特願平6-114670号に示されているアルミナ水和物を用いることができる。

【0051】二酸化チタンの代わりにマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、硼素、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、ジルコニウム、インジウム、燐、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウムなどの酸化物を含有させて用いることもできるが、インク中の染料の吸着性と分散性の点からは二酸化チタンが最も好ましい。また上記金属の酸化物は着色しているものが多いが、二酸化チタンは無色であるので、この点からも好ましい。

【0052】二酸化チタンを含有したアルミナ水和物の製造方法としては、学会出版センター、表面の科学(田丸謙二編)、1985年の327頁に記載されているような、アルミニウムアルコキシドとチタンアルコキシドの混合液を加水分解して製造する方法が好ましい。その他の方法としては前記アルミニウムアルコキシドとチタンアルコキシドの混合液を加水分解するとき結晶成長

の核としてアルミナ水和物を添加して製造することもできる。

【0053】アルミナ水和物の形状は、アルミナ水和物を水、アルコールなどに分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作製し、透過型電子顕微鏡で観察して求めることができる。アルミナ水和物の中で擬ベーマイトには、前記文献(Rocek J., et al, Applied Catalysis, 74巻, 29~36頁, 1991年)に記載されたように、繊維状とそれ以外の形状が有ることが一般に知られている。本発明においては繊維状または平板形状のいずれの形状のアルミナ水和物でも用いることができる。アルミナ水和物の形状(粒子形、粒子径、アスペクト比)は、アルミナ水和物をイオン交換水に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作り、この試料を透過型電子顕微鏡で観察することによって測定することができる。

【0054】本発明者の知見によれば、平板状の形状の方が毛束束(繊維状)よりも水への分散性が良く、インク受容層を形成した場合にアルミナ水和物粒子の配向がランダムになるために細孔容積が大きく、かつ細孔径分布が幅広くなるのでより好ましい。ここで毛束束形状とは針状の形状のアルミナ水和物が側面同志を接して髪の毛の束のように集まった状態を言う。

【0055】平板形状の粒子のアスペクト比は、特公平5-16015号公報に定義されている方法で求めることができる。アスペクト比は粒子の厚さに対する直径の比を示す。ここで直径とは、アルミナ水和物を顕微鏡または電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を示すものとする。縦横比はアスペクト比と同じように観察して、平板面の最小値を示す直径と最大値を示す直径の比である。また毛束束形状の場合には、アスペクト比を求める方法は、毛束束を形成するアルミナ水和物の個々の針状粒子を円柱として上下の円の直径と長さをそれぞれ求めて、直径に対する長さの比をとって求めることができる。

【0056】最も好ましいアルミナ水和物の形状は、平板状では平均アスペクト比が3~10の範囲で、平均粒子直径が1~50nmの範囲が好ましく、毛束束では平均アスペクト比が3~10の範囲で、平均粒子長さが1~50nmの範囲が好ましい。平均アスペクト比が上記範囲であれば、インク受容層を形成した時や繊維状物質に内添した時に粒子間に隙間が形成されるため、細孔半径分布の幅広い多孔質構造を容易に形成することができる。平均粒子直径または平均粒子長さが上記範囲内であれば、同様に細孔容積の大きな多孔質構造を作ることができる。平均アスペクト比が上記範囲の下限よりも小さい場合には、インク受容層の細孔径分布範囲が狭くなり、上記範囲の上限よりも大きい場合には、粒子径を揃えてアルミナ水和物を製造するのが困難になる。平均粒子直径または平均粒子長さが上記範囲の下限よりも小さい

い場合は、同様に細孔径分布が狭くなり易く、上記範囲の上限よりも大きい場合は印字された染料の吸着能が低下し易い。

【0057】前記アルミナ水和物を用いて分散液を作り、塗工・乾燥工程を経てインク受容層を基材上に形成することができる。また分散液を繊維状物質に内添することもできる。

【0058】本発明の被記録媒体のインク受容層のBET比表面積、細孔径分布、細孔容積、等温窒素吸脱着曲線は、窒素吸着脱離方法によって同時に求めることができる。BET比表面積は $70 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましい。BET比表面積が上記範囲よりも小さい場合には、インク受容層が白濁したり、インク染料の吸着点が不足するために画像の耐水性が不十分になる。BET比表面積が上記範囲よりも大きい場合には、インク受容層にクラックが発生し易くなる。

【0059】本発明においては、以下に示す第1及び第2の細孔構造を用いることができ、必要に応じて選択または併用することができる。

【0060】本発明における第1の細孔構造は、前記インク受容層の平均細孔半径は $2.0 \sim 20.0 \text{ nm}$ で細孔径分布の半値幅は $2.0 \sim 15.0 \text{ nm}$ のものである。ここで平均細孔半径は特開昭51-38298号公報、特開平4-202011号公報に示されるように、細孔容積とBET比表面積より求められるものである。また細孔径分布の半値幅とは、平均細孔半径の頻度の半分の頻度である細孔半径の幅を示すものである。

【0061】特開平4-267180号公報、同5-16517号公報に記載されているように、インク中の染料は特定の半径の細孔に選択的に吸着されるが、上記範囲の平均細孔半径と半値幅であれば、使用できる染料の選択幅が広がって疎水性や親水性の染料を用いてもニジミやビーディング、ハジキがほとんど発生せず、光学濃度やドット径が均一になる。平均細孔半径が上記範囲よりも大きくなった場合は、インク中の染料の吸着能・固定能が低下して画像にニジミが発生し易く、小さくなった場合にはインクの吸収能が低下してビーディングが発生し易くなる。半値幅が上記範囲よりも大きい場合にはインク中の染料の吸収能が低下し、上記範囲よりも小さい場合にはインク中の溶媒成分の吸収能が低下する。

【0062】インク受容層の全細孔容積は $0.4 \sim 0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲であることがインク吸収性が良くなるため好ましい。インク受容層の細孔容積が上記範囲より大きい場合はインク受容層にクラックや粉落ちが発生し易く、上記範囲よりも小さい場合にはインクの吸収能が低下し易くなる。

【0063】さらにインク受容層の細孔容積は $8 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ 以上であることが好ましい。この範囲未満では特に多色印字を行なった場合にインク受容層からインクが溢れて画像にニジミが発生し易くなる。前記幅広い細孔

半径分布のインク受容層を形成する方法は、例えば特願平6-114671号に開示されている方法を用いることができる。

【0064】本発明における第2の細孔構造は、前記インク受容層の細孔径分布が2つ以上の極大を持っているものである。比較的大きい細孔でインク中の溶媒成分を吸収し、比較的小さい細孔でインク中の染料を吸着する。極大の一つは細孔半径 10.0 nm 以下にあることが好ましく、より好ましくは $1.0 \sim 6.0 \text{ nm}$ であり、この範囲内では染料の吸着が早くなる。他の極大は細孔半径 $10.0 \sim 20.0 \text{ nm}$ の範囲にあることがインク吸収速度が早くなるため好ましい。前者の極大が上記範囲よりも大きくなるとインク中の染料の吸着能・固定能が低下して画像にニジミ、ビーディングが発生し易くなる。また後者の極大が上記範囲よりも小さくなるとインク中の溶媒成分の吸収能が低下してインクの乾燥が悪くなり、印字して装置から搬出された時にインク受容層表面が乾燥しなくなり、上記範囲よりも大きくなるとインク受容層にひび割れが発生し易くなる。

【0065】インク受容層の全細孔容積は $0.4 \sim 0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲であることがインク吸収性が良くなるため好ましい。インク受容層の細孔容積が上記範囲より大きい場合はインク受容層にクラック、粉落ちが発生し易く、上記範囲よりも小さい場合にはインクの吸収能が低下し易くなる。

【0066】さらにインク受容層の細孔容積は $8 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ 以上であることが好ましい。この範囲以下では特に多色印字を行なった場合にインク受容層からインクが溢れて画像にニジミが発生し易くなる。細孔半径 10.0 nm 以下の極大の細孔容積比(極大2の容積比)は、細孔半径 10.0 nm 以下の極大値を与える細孔半径以下の細孔容積を求めて、前記細孔容積の2倍の容積の、全容積に対する割合から求めることができる。この細孔半径 10.0 nm 以下の細孔容積は全細孔容積の $0.1 \sim 10\%$ であることがインク吸収性と染料定着性の両者を満足するため好ましく、より好ましくは $1 \sim 5\%$ の範囲であり、この範囲ではインク吸収速度と染料の吸着速度が早くなる。前記細孔半径分布に2つ以上の極大を持ったインク受容層を形成する方法は、例えば特願平6-114669号に開示されている方法を用いることができる。

【0067】以下に示す特性は、本発明における第1および第2の細孔構造において共通である。

【0068】等温窒素吸脱着曲線は、細孔容積や細孔半径分布と同じように窒素吸着脱離方法で求めることができる。インク受容層の等温窒素吸脱着曲線から求めた、最大吸着ガス量の90%の吸着ガス量での吸着と脱離の相対圧差(ΔP)が、 0.2 以下であることが好ましい。前記相対圧差(ΔP)はMcBain(J. Am. Chem. Soc., 57巻、699頁、1935年)

が述べているように、インク壺形状の細孔が存在する可能性の目安に用いることができる。相対圧差 (ΔP) が小さい方が細孔は直管に近く、大きくなるとインク壺形状になる。上記範囲を越える場合は印字後のインクの乾燥が悪くなり、装置から搬出された時の被記録媒体の表面が乾燥せずに濡れたままの状態になる。

【0069】前記インク受容層の細孔構造などは、用いるアルミナ水和物で決まるのではなく、バインダーの種類や混合量、塗工液の濃度、粘度、分散状態、塗工装置、塗工ヘッド、塗工量、乾燥風の風量、温度、送風方向などの種々の製造条件によって変化するので、本発明ではインク受容層の特性を得るためには製造条件を最適な範囲に調整する必要がある。

【0070】本発明で用いるアルミナ水和物には添加物を加えて用いることができる。添加物としては、各種金属酸化物、2価以上の金属の塩、カチオン性有機物質の中から必要に応じて自由に選択して用いることができる。金属酸化物としては、シリカ、シリカアルミナ、ボリア、シリカボリア、マグネシア、シリカマグネシア、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛などの酸化物、水酸化物、2価以上の金属の塩としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの塩、塩化マグネシウム、臭化カルシウム、硝酸カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛などのハロゲン化物塩、カオリン、タルクなどが好ましい。カチオン性有機物質としては4級アンモニウム塩、ボリアミン、アルキルアミンなどが好ましい。添加物の添加量としては、アルミナ水和物の20重量%以下であることが好ましい。

【0071】本発明で用いるバインダーとしては、水性高分子の中から1種類または2種類以上を自由に選択して用いることができる。例えばポリビニルアルコールまたはその変性体、澱粉またはその変性体、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体などの水溶性高分子、SBRラテックスなどの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックスなどの水分散性高分子などが好ましい。

【0072】アルミナ水和物とバインダーの混合比は、重量比で5:1~20:1の範囲が好ましく、この範囲内では、媒体のインク吸収速度が速く、印字部の光学濃度が高くなる。バインダーの量が上記範囲よりも少ない場合はインク受容層の機械的強度が不足して、ひび割れや粉落ちが発生し易く、上記範囲よりもバインダーが多い場合は細孔容積が小さくなってインク吸収量が低下し易くなる。インクの吸収性と曲げたときのクラックが発生しにくくなる点を考慮すると、上記範囲は7:1~15:1の範囲であることがより好ましい。

【0073】本発明では、アルミナ水和物、バインダーに加えて、必要に応じて顔料分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防黴剤を添加することも可能である。耐水化剤としてはハロゲン化第4級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩ポリマーなどの公知の材料の中から自由に選択して用いることができる。

【0074】本発明においてインク受容層を形成するために用いる基材としては、適度のサイジングを施した紙、無サイズ紙、ポリエチレンなどを用いたレジコート紙などの紙類や熱可塑性フィルムのようなシート状物質であれば使用でき、特に制限はない。熱可塑性フィルムの場合はポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネートなどの透明フィルムや、顔料の充填または微細な発泡による不透明化したシートを用いることもできる。

【0075】本発明の被記録媒体の製造方法は、一般的に用いられるアルミナ水和物の塗工または内添方法を用いることができ、特に限定されないが、以下の4種類の中から1種類または2種類以上を選択するのが望ましい。

【0076】第1の方法は、(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下であるアルミナ水和物ゾルまたは乾燥粉末を用いてアルミナ水和物の分散液を調製し、かかる分散液を基材上に塗工又は繊維状物質に内添してから、アルミナ水和物の(020)面の面間隔を変化させることなく、(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下であるアルミナ水和物を含む被記録媒体を得る方法である。

【0077】前述したようにアルミナ水和物の結晶構造は、製造途中の熱履歴を持っていて、アルミナ水和物製造時の最も高い温度以下の温度で後工程において加熱処理を行っても、ペーマイト構造などの結晶構造は変化しないので、前記アルミナ水和物から被記録媒体を得るまでの一連の工程での温度が、アルミナ水和物の転移点未満で、且つアルミナ水和物の製造時の最高温度以下であれば、アルミナ水和物の面間隔などの結晶構造を変えることなく被記録媒体を製造することができる。

【0078】第2の方法は、(020)面の面間隔が0.617nm以下のアルミナ水和物ゾル又は粉末を1種類以上と、(020)面の面間隔が0.620nm以上のアルミナ水和物ゾル又は粉末を1種類以上を用いてアルミナ水和物の分散液を調製し、かかる分散液を基材上に塗工、または繊維状物質に内添抄紙してから、(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下であるアルミナ水和物を含む被記録媒体を得る方法である。

【0079】(020)面の面間隔が0.617nm以下のアルミナ水和物と、(020)面の面間隔が0.620nm以上のアルミナ水和物の混合比は、被記録媒体中のアルミナ水和物の面間隔が上記の範囲になればいずれの混合比でも用いることができるが、その好ましい範囲は重量比で10:1~1:10であり、この範囲にあると、被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔を前記範囲内に調整しやすくなる。より好ましくは5:1~1:5の範囲であり、この範囲にあるとアルミナ水和物の分散液の経時による粘度変化が少なくなる。

【0080】第3の方法は、(020)面の面間隔が0.620nm以上のアルミナ水和物ゾル又は乾燥粉末を用いてアルミナ水和物の分散液を調製し、基材上への塗工、または繊維状物質への内添、乾燥などの一連の工程を経て、(020)面の面間隔が0.617nmを越え、0.620nm以下であるアルミナ水和物を含む被記録媒体を得る方法である。

【0081】前述したように、アルミナ水和物の面間隔などの結晶構造は、アルミナ水和物の転移点未満で、且つアルミナ水和物の製造時の最高温度以上の温度に加熱することで、面間隔を小さくすることができる。加熱は、オートクレーブなどを用いて分散液の段階で行うことも可能であるが、他には乾燥工程などの工程で行うことも、更に乾燥後に加熱処理を行うことでも可能である。

【0082】この方法では、(020)面の面間隔は、前述したように層間の水分の脱離によって小さくなっているため、(020)面の面間隔が所定範囲内になるように加熱の温度と時間を調整する必要がある。一般的には温度の因子の方が時間の因子よりも支配的であるが、加熱の温度が高くなるほど、あるいは加熱の時間が長くなるほど、(020)面の面間隔は小さくなる。

【0083】被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔を上記範囲に調整するためには、予め前記アルミナ水和物を含む分散液を用いて各工程での加熱条件を変えて被記録媒体を製造することによって、(020)面の面間隔が上記範囲内になる被記録媒体を得ための加熱温度・時間などの条件を決定することができる。

【0084】第4の方法は、(020)面の面間隔が0.617nm以下のアルミナ水和物ゾル又は粉末に湿式あるいは乾式の摩砕処理を施して、アルミナ水和物の(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下のアルミナ水和物ゾル又は粉末を調製し、かかるアルミナ水和物を用いて第1の方法と同じようにアルミナ水和物の分散液を調製し、かかる分散液を基材上に塗工もしくは繊維状物質に内添してから、アルミナ水和物の(020)面の面間隔を変化させることなく、(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.62

0nm以下であるアルミナ水和物を含む被記録媒体を得る方法である。

【0085】アルミナ水和物を含む分散液の分散処理方法としては、一般に分散に用いられている方法の中から選択して用いることができる。用いる方法・装置としてはボールミルやサンドミルなどの摩砕型の分散機よりもホモキサーや回転羽などの緩やかな攪拌の方が好ましい。

【0086】以下に示す方法は、本発明の各製造方法において共通である。

【0087】加えるずり応力としては、分散液の粘度や量、容積によって異なるが、0.1~100.0N/m² (1~1000dyne/cm²) の範囲が好ましい。上記の範囲内であれば、アルミナ水和物の結晶構造を変化させることなくアルミナ水和物分散液の粘度を下げるることができる。更にアルミナ水和物の粒子径を十分に小さくすることができるため、アルミナ水和物、バインダー、基材、繊維状物質それぞれの間に着着点が増える。それゆえ、クラックや粉落ちの発生を抑えることができる。上記範囲の上限を越えた場合、分散液がゲル化したり、アルミナ水和物の結晶構造が変化して無定形になり、上記範囲の下限以下では、分散が不十分で分散液に沈殿物が発生しやすくなったり、被記録媒体中に凝集粒子が残ってヘイズが発生して透明性が低下したり、粒子の脱落やクラックが発生しやすくなる。

【0088】上記範囲の更に好ましい範囲は、0.1~50.0N/m² の範囲であり、この範囲内であれば、アルミナ水和物の細孔容積を減らすことがない上に、アルミナ水和物の凝集粒子を破壊してその微小粒子にできるため、被記録媒体中の巨大な半径の細孔の発生を防止して、曲げたときのはがれやクラックを防止できる上に、被記録媒体中の大粒子によるヘイズを減少させることができる。最も好ましい範囲は、0.1~20.0N/m² の範囲であり、この範囲であると、被記録媒体中のアルミナ水和物とバインダーの混合比を一定にすることができ、粉落ちやクラックを防止できる上に、印字されたドットの光学濃度やドット径を均一にすることができる。

【0089】分散時間は分散液の量や容器の大きさ、分散液の温度などによって異なるが、30時間以下であることが結晶構造の変化を防止する点から好ましく、さらに10時間以下であれば細孔構造を上記範囲に調整することができる。分散処理中は分散液の温度を冷却または保温などを行なって一定の温度範囲に保っても良い。好ましい温度範囲は分散処理方法、材料、粘度によって異なるが10~100℃である。上記範囲より低いと分散処理が不十分であったり、凝集が発生する。上記範囲より高いとゲル化したり、結晶構造が無定形に変化する。

【0090】本発明においては、インク受容層を形成する場合のアルミナ水和物分散液の塗工方法としては、一

般に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、スプレー装置などを用いることができる。

【0091】分散液の塗布量は乾燥固形分換算で0.5～60 g/m² の範囲であることがインク吸収性が良好になるので好ましく、さらに好ましい範囲は5～45 g/m² であり、インク吸収速度が早くなるのと、クラックや粉落ちがなくなる。必要に応じて塗工後にカレンダーロールなどを用いてインク受容層の表面平滑性を良好にすることも可能である。

【0092】さらに本発明においては、アルミナ水和物分散液を抄紙工程で繊維状物質に内添する方法としては、一般に用いられている長網抄紙機や円胴、ツインワイヤーなどの中から1種類または2種類以上の方法を選択して用いることができる。内添するアルミナ水和物の量は乾燥固形分換算で繊維状物質の1～20%の範囲であればインク染料の吸着が良くなるので好ましい。さらに5～15%の範囲であれば印字部の光学濃度が高くなる上に粉落ちが発生しにくくなるため、より好ましい。必要に応じてサイズプレスを行うことやカレンダーロールなどを用いて表面の平滑性を良くすることも可能である。

【0093】本発明のアルミナ水和物を内添した被記録媒体では、必要に応じて紙力向上剤や歩留まり向上剤、着色剤を添加して用いることができる。歩留まり向上剤としては、カチオン化澱粉、ジシアンジアミドホルマリン縮合物などのカチオン性歩留まり向上剤やアニオン性ポリアクリルアミド、アニオン性コロイダルシリカなどのアニオン性歩留まり向上剤の中で選択または併用して用いることができる。

【0094】本発明の画像形成方法に使用されるインクは、主として色剤（染料もしくは顔料）、水溶性有機溶剤および水を含むものである。染料としては、例えば直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素などに代表される水溶性染料が好ましく、上記の被記録媒体との組み合わせで定着性、発色性、鮮明性、安定性、耐光性その他の要求される性能を満たす画像を与えるものであればいずれでも良い。

【0095】水溶性染料は、一般に水または水と水溶性有機溶剤からなる溶媒中に溶解して使用するものであり、これらの溶媒成分としては、好ましくは水と水溶性の各種有機溶剤などとの混合物が使用されるが、インク中の水分含有量が、20～90重量%の範囲内となるように調整するのが好ましい。

【0096】上記水溶性有機溶剤としては、例えばメチルアルコールなどの炭素数が1～4のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、アセトンなどのケトンまたはケトンアルコール類、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ポリエチレングリコールなど

のポリアルキレングリコール類、エチレングリコールなどのアルキレン基が2～6個の炭素数を含むアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、などの多価アルコールの低級アルキルエーテル類などが挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコールなどの多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類が好ましい。多価アルコール類は、インク中の水が蒸発し、水溶性染料が析出することに基づくノズルの目詰まり減少を防止するための潤滑剤としての効果が大きいので、特に好ましい。

【0097】インクには可溶化剤を加えることもできる。代表的な可溶化剤は、含窒素複素環式ケトン類であり、その目的とする作用は、水溶性染料の溶媒に対する溶解性を飛躍的に向上させることにある。例えばN-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましく用いられる。さらに特性の改善のために、粘度調整剤、界面活性剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗調整剤などの添加剤を加えて用いることもできる。

【0098】前記被記録媒体に上記インクを付与して画像形成を行う方法は、インクジェット記録方法であり、該記録方法はインクをノズルより効果的に離脱させて、被記録媒体にインクを付与し得る方法であればいかなる方法でも良い。特に特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することができる。

【0099】前記引用した擬ペーマイトを用いた従来例の被記録材と比較検討した結果、本発明との差異は以下のようになる。

【0100】1. 特開平5-32413号公報及び同5-32414号公報においては、(010)面に垂直方向の結晶厚さが6.0 nm以上または7.0 nm以上のアルミナゾルおよび該アルミナゾルを用いた被記録媒体が開示されている。

【0101】前述のようにアルミナ水和物の(010)面に垂直方向の結晶厚さや(020)面の面間隔などのペーマイト構造は、加熱処理によって大きくなり、分散処理によって小さくなることが知られていて、さらにアルミナ水和物にバインダーを添加して塗工、乾燥などの工程を経て各種の履歴を受けて被記録媒体が製造されているので、用いたアルミナ水和物の結晶構造と被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶構造は同一にはならない。

【0102】前記公報においては、アルミナゾルから形成した被記録媒体またはインク受容層中のアルミナ水和物の結晶厚さや、アルミナゾルの分散処理や被記録媒体の製造条件については記載されていない。本発明では被

記録媒体中のアルミナ水和物の(010)面に垂直方向の結晶厚さを6.0~10.0nmに調整することによって、透明性、インク吸収性及び染料の吸着性が良好で、クラックが少ない被記録媒体が得られることを示したものであって、前記従来技術とは思想的に異なるものである。

【0103】2. 特開平5-32414号公報においては、(020)面の面間隔が0.617nm以下のアルミナゾルと該アルミナゾルを用いた被記録媒体が開示されている。また(020)面の面間隔が小さくなると、ある種類の染料で印字した場合には印字部の光学濃度が高くなるが開示されている。

【0104】前述したようにアルミナゾルと被記録媒体中のアルミナゾルでは(020)面の面間隔は同一にはならないのに、被記録媒体中でのアルミナ水和物の(020)面の面間隔や被記録媒体の製造条件は開示されていない。本発明では被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔を0.617nmを越え0.620nmの範囲にすることによって、アルミナ水和物表面の疎水性部分と親水性部分の量的バランスを最適化する思想であり、インク中の染料や材料組成の選択性を広げることができる。特に親水性染料を含むインクと疎水性染料を含むインクのどちらを用いて印字を行なっても、あるいは併用して印字を行なっても、印字部の光学濃度、ニジミ、ドット径が同じになり、さらに色バランスも良くなる。

【0105】さらに別の実施形態として(020)面の面間隔が0.617nm以下のアルミナ水和物と(020)面の面間隔が0.620nm以上のアルミナ水和物を組み合わせることによって、さらに積極的に疎水性部分と親水性部分の比率を調整する思想も示している。これらの思想は従来例には開示されていない。

【0106】3. 特開平5-32414号公報においては、アルミナ水和物の(010)面に垂直方向の結晶厚さと(020)面の面間隔が規定されているが両者の関係については明確ではない。

【0107】本発明では各種被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔と(010)面に垂直方向の結晶厚さの関係について検討を行なった結果、図1に示すように(020)面の面間隔が0.617nm以下

では(010)面に垂直方向の結晶厚さが著しく大きくなることを見出した。(020)面の面間隔を0.617nmを越える範囲に調整することによって(010)面に垂直方向の結晶厚さを6.0~10.0nmの範囲に調整できることを示した。言い換えれば、(020)面の面間隔が0.617nmを越え0.620nm以下の範囲では、(020)面の面間隔と(010)面に垂直方向の結晶厚さの両者を満足することができる。つまり(020)面の面間隔を上記範囲にすることで被記録媒体中のアルミナ水和物の親水性・疎水性の量的比率を最適化することによって染料の選択幅を広くすることができ、同時に(020)面の面間隔が上記範囲では(010)面に垂直方向の結晶厚さを6.0~10.0nmの範囲に調整することができるため、透明なインク受容層を得ることができ、クラックや粉落ちの防止が可能である。(020)面の面間隔と(010)面の結晶厚さの両者を同時に最適化する思想であり、従来例とは異なるものである。この(020)面の面間隔が0.617nm近傍の(010)面に垂直方向の結晶厚さについては従来例には開示されていない。

【0108】4. 従来例では細孔径分布の特定の半径に極大値を持たせた被記録媒体が開示されている。細孔半径とその細孔容積を規定してインク吸収性、印字濃度を改善することが示されているが、本発明では細孔径分布、細孔容積だけでなく、被記録媒体中のアルミナ水和物の面間隔および結晶厚さを最適化することにより、インク吸収性、印字濃度などをさらに改善することができることを示している。

【0109】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0110】本発明で使用した諸物性の測定は下記の要領で行なった。

【0111】1. (020)面の面間隔、(010)面に垂直方向の結晶厚さ

アルミナ水和物は乾燥粉末状態で、被記録媒体の場合にはシート形状のまま試料台に設置してX線回折を測定して、(020)面のピークの回折角度と半値幅を求めた。

X線回折装置(理学電機社製、RAD-2R)

ターゲット: CuK α

光学系: 広角ゴニオメーター(グラファイト湾曲モノクロメーター付き)

ゴニオ半径: 185mm

スリット: DS1° RS1° SS0.15mm

X線源の管電圧、管電流: 40KV、30mA

測定条件: 2 θ - θ 法

2 θ =0.002° おきにデータをとるコンティニアススキャン

2 θ =10°~30° 1°/分

【0112】・面間隔(d)はブラッグ(Bragg)の式で求めた。

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \quad \text{〔式1〕}$$

【0113】・結晶厚さ(E)はシェラー(Scherrer)の式で求めた。

$$E = 0.9 \lambda / B \cos \theta \quad \text{〔式2〕}$$

ここで、 λ はX線の波長、 2θ はピーク回折角度、Bはピークの半値幅

【0114】2. BET比表面積、細孔径分布、細孔容積、等温脱離曲線特性

被記録媒体を十分加熱・脱気してから窒素吸着脱離法を用いて測定した。

測定装置：カンタクローム社製、オートソープ1

【0115】・BET比表面積の計算はBrunauerらの方法を用いた。(J. Am. Chem. Soc., 60巻、309頁、1938年)

【0116】・細孔径、細孔容積の計算はBarrettらの方法を用いた。(J. Am. Chem. Soc., 73巻、373頁、1951年)

【0117】・平均細孔半径(r)の計算は下記式で示されるGreggらの方法を用いた。(吸着表面積および有孔度 Academic Press、1967年)

$$r = PV \times 2 / SA \quad \text{〔式3〕}$$

ここでPVは細孔容積、SAは比表面積である。

【0118】・細孔半径分布の半値幅は、細孔半径分布図で平均細孔半径の頻度の半分の頻度である細孔半径の幅から求めた。

【0119】細孔半径10.0nm以下に極大をもつピークの細孔容積比(極大2の容積比)は半径10.0nm以下の極大値を与える細孔半径以下の細孔容積を求めて、その細孔容積の2倍の細孔容積の、全細孔容積に対する比から求める。

【0120】・等温窒素吸着脱着曲線から、最大吸着ガス量の、90%の吸着ガス量での吸着と脱離の相対圧差(ΔP)を求めた。

【0121】3. 二酸化チタン量の分析

アルミナ水和物中の二酸化チタンの含有量は、該アルミナ水和物を硝酸塩に融解させてICP法(セイコー電子社製、SPS4000)で調べた。

【0122】アルミナ水和物中の二酸化チタン分布はESSCA(Surface Science Instruments社製、Model2803)を用いて分析した。アルミナ水和物の表面をアルゴンイオンで100秒、500秒エッチングして、チタン含有量の変化を調べた。

【0123】4. 粒子形状

アルミナ水和物をイオン交換水に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作り、この試料を透過型電子顕微鏡(日立社製、H-500)で観察してアスペクト比、粒子径、粒子形を求めた。

【0124】5. 転移点温度

アルミナ水和物ゾルを20℃の環境で自然乾燥させて、得られたアルミナ水和物を乳鉢で擦りつぶしてから、TG-DTA曲線を熱分析装置(パーキンエルマー社製、PC)で測定して求めた。

【0125】6. 透明性

透明PETフィルムにアルミナ水和物を塗工した試料のヘイズをJIS K-7105に従ってヘイズメーター(日本電色社製、NDH-1001DP)で測定した。

【0126】7. クラック

透明PETフィルムにアルミナ水和物を塗工した試料のクラックの長さを目視で測定した。1mm以上の長さのクラックのないものを○、5mm以上のクラックのないものを△、5mm以上のクラックのあるものを×とした。

【0127】8. 粉落ち

繊維状物質にアルミナ水和物を内添した試料を中央部で半分に折り曲げて、粉落ちの発生を調べた。1mm以上の長さの粉落ちのないものを○、5mm以上の粉落ちのないものを△、5mm以上の粉落ちのあるものを×とした。

【0128】9. カール

透明PETフィルムにアルミナ水和物を塗工した試料または繊維状物質にアルミナ水和物を内添した試料を297×210mmの大きさに切断して、平らな台の上に静置してハイトゲージで反り量を測定した。反りが1mm以下を○、同3mm以下を△、同3mm以上を×とした。

【0129】10. タック

被記録媒体の表面を指で触って付着しなければ○、付着すれば×とした。

【0130】11. 印字特性

1mmに16本の割合のノズル間隔で、128本のノズルを備えたインクジェットヘッドをY、M、C、Bkの4色分打するインクジェットプリンターを用い、下記組成のインクにより1ドットあたり30ngのインク量でインクジェット記録を行なって、インクの吸収性、画像濃度、ニジミ、ピーディング、ハジキ、ドット径について評価した。

【0131】1) インク吸収性

Y、M、C、Bkそれぞれのインクを単色または多色でベタ印字した後の被記録媒体表面のインクの乾燥状態を記録部に指で触れて調べた。単色印字でのインク量を100%(1mm²あたり16×16ドット印字)とした。同様に3色のインクでそれぞれ100%の印字を重ねて行なって、インク量300%でインクが指に付着しないものを○、インク量100%でインクが指に付着しないものを△、同100%でインクが指に付着すれば×とした。

【0132】2) 画像濃度

Y、M、C、Bkインクで単色で、インク量100%で

ベタ印字した画像の画像濃度を、マクベス反射濃度計RD-918を用いて評価した。透明な基材上にインク受容層を設けた被記録媒体では、被記録媒体のインク受容層を設けていない面に電子写真用紙（キヤノン社製、EW-500）を重ねて測定した。

【0133】3）ニジミ、ビーディング、ハジキ
Y、M、C、Bkそれぞれのインクを単色または多色でベタ印字した後の被記録媒体表面のニジミ、ビーディング、ハジキを目視で評価した。単色印字でのインク量を100%とした。インク量300%で発生していなければ○、インク量100%で発生していなければ△、同条件で発生すれば×とした。

【0134】4）ドット径

Y、M、C、Bkインクで単色で、前記プリンターで1ドット印字した。ドットの直径を顕微鏡で観察した。

インク組成a（M、C、Bk）

| | |
|-------------|-----|
| 染料 | 5部 |
| ジエチレングリコール | 15部 |
| ポリエチレングリコール | 20部 |
| 水 | 70部 |

インク染料

M : C. I. アシッドレッド35

C : C. I. ダイレクトブルー199

Bk : C. I. フードブラック2

インク組成b（Y）

| | |
|-------------|-----|
| 分散染料 10%分散液 | 50部 |
| ジエチレングリコール | 25部 |
| 水 | 25部 |

インク染料

Y : C. I. ディスパースイエロー42

【0135】（実施例1及び2）米国特許明細書第4242271号に記載された方法でアルミニウムドデキシドを製造した。米国特許明細書第4202870号に記載された方法で前記アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーをアルミナ水和物固形分が7.9%になるまで水を加えた。アルミナスラリーのpHは9.5であった。3.9%の硝酸溶液を加えてpHを調整した。表1に示す熟成条件でアルミナ水和物のコロイダルゾルを得た。このアルミナ水和物のコロイダルゾルを入り口温度120℃でスプレー乾燥してアルミナ水和物粉末を得た。アルミナ水和物の結晶構造はベーマイトで、粒子形状は平板形状であった。アルミナ水和物の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を表1に示す。

【0136】次にポリビニルアルコール（日本合成化学工業（株）社製、ゴーセノールNH18、商品名）をイオン交換水に溶解・分散して10重量%の溶液を得た。実施例1及び2のアルミナ水和物を同じようにイオン交換水に分散して15重量%の分散液を得た。上記アルミナ水和物とポリビニルアルコール溶液を、ポリビニルア

ルコール固形分とアルミナ水和物固形分が重量混合比で1:5になる量をそれぞれ計量して、ホモミキサー（特殊機化）で8000回転/分で、30分間攪拌して混合分散液を得た。前記混合分散液を厚み100μmの透明PETフィルム（東レ社製、ルミラー、商品名）の上にダイコートした。分散液が塗布されたPETフィルムをオープン（ヤマト科学社製）に入れて、温度100℃で30分間加熱・乾燥して厚さ30μmのインク受容層が形成された被記録媒体を得た。インク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その測定結果を表2に示す。

【0137】（実施例3及び4）実施例1と同じ方法でアルミニウムドデキシドを製造した。実施例1と同じ方法で同アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。前記アルミニウムドデキシドとイソプロピルチタン（キシダ化学社製）を重量混合比が100:5の比になるように混合した。前記アルミナスラリーを結晶成長の核として、実施例1と同じ方法で加水分解を行なって二酸化チタン含有アルミナスラリーを製造した。アルミナ水和物固形分濃度が7.9%になるまで水を加えた。アルミナスラリーのpHは9.5であった。3.9%の硝酸溶液を加えてpHを調整した。表1に示す熟成条件でアルミナ水和物のコロイダルゾルを得た。このアルミナ水和物のコロイダルゾルを実施例1と同じようにスプレー乾燥してアルミナ水和物を得た。実施例1と同じようにアルミナ水和物はベーマイト構造で、平板形状であった。アルミナ水和物の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を表1に示す。分析によれば、二酸化チタンは表面近傍にのみ存在していた。

【0138】二酸化チタンを含有したアルミナ水和物を、実施例1と同じ固形分濃度になるようにイオン交換水に分散した。実施例1と同じポリビニルアルコール分散液と、実施例1と同じ顔料/バインダー固形分混合比になるように混合し、実施例1と同じ方法で攪拌してから、実施例1と同じPETフィルムに実施例1と同じ乾燥厚みになるように塗工および乾燥して受容層が形成された被記録媒体を得た。実施例1と同じようにインク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その測定結果を表2に示す。

【0139】（実施例5～8）実施例1と同じ方法でアルミニウムドデキシドを製造し、実施例1と同じ方法で同アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した（実施例5及び6）。実施例3と同じ方法で二酸化チタン添加した（実施例7及び8）。実施例1と同じ方法でpHと固形分濃度を調整した。表1に示す条件で熟成して、アルミナ水和物のコロイダルゾルを得た。得られたアルミナ水和物のコロイダルゾルを濃縮して固形分濃度を15%に調整した。アルミナ水和物のコロイダルゾルを実施例1と同じように入り口温度90

℃でスプレー乾燥してアルミナ水和物の粉末を得た。アルミナ水和物の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を表1に示す。

【0140】これらのアルミナ水和物を用い、125℃の温度でPETフィルムを乾燥したことを除いて実施例

1と同様にして被記録媒体を得た。実施例1と同じようにインク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その測定結果を表2に示す。

【0141】

【表1】

表1

| 熟成条件、測定結果 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 |
|-------------------------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| 熟成前 pH | 6.1 | 6.9 | 6.0 | 7.1 | 5.9 | 6.7 | 6.2 | 6.9 |
| 熟成温度 (℃) | 165 | 50 | 170 | 55 | 90 | 50 | 85 | 53 |
| 熟成期間 | 4時間 | 10日間 | 4時間 | 10日間 | 4時間 | 6日間 | 4時間 | 6日間 |
| 熟成装置 | オート クレープ | オープン | オート クレープ | オープン | オート クレープ | オープン | オート クレープ | オープン |
| 二酸化チタン含有量 (ICP、重量%) | ----- | ----- | 0.150 | 0.150 | ----- | ----- | 0.150 | 0.150 |
| 二酸化チタン含有量 (ESCA、重量%) | ----- | ----- | 0.108 | 0.109 | ----- | ----- | 0.108 | 0.109 |
| 同表面エッチング後 100秒 | ----- | ----- | 0.051 | 0.051 | ----- | ----- | 0.051 | 0.052 |
| 500秒 | ----- | ----- | 0.000 | 0.000 | ----- | ----- | 0.000 | 0.000 |
| 粒子形状 | 板状 | 板状 | 板状 | 板状 | 板状 | 板状 | 板状 | 板状 |
| 平均粒子径 (nm) | 33.0 | 35.0 | 29.0 | 32.0 | 32.0 | 34.0 | 31.0 | 32.5 |
| アスペクト比 | 6.5 | 8.3 | 5.5 | 8.1 | 6.3 | 7.4 | 6.0 | 7.7 |
| 転移点温度 (℃) | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 |
| 面間隔 (nm) | 0.618 | 0.619 | 0.618 | 0.619 | 0.621 | 0.622 | 0.624 | 0.629 |
| 結晶厚さ (nm) | 8.0 | 7.0 | 7.5 | 6.5 | 4.5 | 3.7 | 3.2 | 2.9 |

【0142】

【表2】

表2

| 測定項目 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 |
|------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| 面間隔 (nm) | 0.618 | 0.619 | 0.618 | 0.619 | 0.618 | 0.619 | 0.618 | 0.619 |
| 結晶厚さ (nm) | 8.0 | 7.0 | 7.5 | 6.5 | 7.7 | 7.2 | 6.9 | 6.3 |
| BET比表面積 (m ² /g) | 210 | 160 | 200 | 170 | 230 | 180 | 220 | 190 |
| 平均細孔半径 (nm) | 7.0 | 7.0 | 6.0 | 8.0 | 6.0 | 6.6 | 6.0 | 6.4 |
| 半値幅 (nm) | 4.5 | 2.3 | 3.5 | 2.2 | 3.4 | 2.5 | 3.6 | 2.5 |
| 細孔分布極大1 (nm) | 7.0 | 11.0 | 8.0 | 10.0 | 6.0 | 9.5 | 8.0 | 9.0 |
| 細孔分布極大2 (nm) | ----- | 4.0 | ----- | 3.5 | ----- | 3.0 | ----- | 2.5 |
| 細孔容積 (cm ³ /g) | 0.59 | 0.58 | 0.55 | 0.57 | 0.56 | 0.58 | 0.55 | 0.56 |
| (cm ³ /m ²) | 9.0 | 8.6 | 9.0 | 8.4 | 9.0 | 8.8 | 9.0 | 8.6 |
| 極大2の容積比 (%) | ----- | 5 | ----- | 3 | ----- | 5 | ----- | 3 |
| 相対圧差 (ΔP) | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.03 |
| ヘイズ | 4.5 | 4.0 | 4.3 | 4.5 | 4.4 | 4.2 | 4.7 | 4.3 |
| クラック | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| カール | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| タック | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 印字特性 | | | | | | | | |
| 乾燥性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 画像濃度 | Y 1.75 M 1.70 C 1.75 Blk 1.80 | Y 1.75 M 1.73 C 1.77 Blk 1.75 | Y 1.73 M 1.75 C 1.71 Blk 1.73 | Y 1.77 M 1.75 C 1.73 Blk 1.73 | Y 1.72 M 1.76 C 1.74 Blk 1.73 | Y 1.73 M 1.75 C 1.74 Blk 1.76 | Y 1.77 M 1.75 C 1.73 Blk 1.71 | Y 1.76 M 1.74 C 1.74 Blk 1.76 |
| 滲み | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ビーディング | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ハジキ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ドット径 (μm) | Y 95 M 93 C 94 Blk 95 | Y 91 M 92 C 92 Blk 91 | Y 94 M 95 C 93 Blk 92 | Y 93 M 91 C 95 Blk 97 | Y 96 M 93 C 94 Blk 97 | Y 93 M 96 C 91 Blk 96 | Y 97 M 93 C 95 Blk 91 | Y 96 M 93 C 96 Blk 95 |

【0143】(実施例9～12) 実施例1と同じ方法でアルミニウムドデキシドを製造し、実施例1と同じ方法

で同アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した(実施例9及び10)。また実施例3

と同じ方法で二酸化チタン添加した（実施例11及び12）。実施例1と同じ方法で固形分とpHを調整し、表3で示す条件で熟成してアルミナ水和物のコロイダルゾル8種類をそれぞれ得た。得られたアルミナ水和物のコロイダルゾルをそれぞれ濃縮して固形分濃度を10%に調整した。このアルミナ水和物のコロイダルゾルを表3に示す温度でそれぞれスプレー乾燥してアルミナ水和物の粉末を得た。このアルミナ水和物はベーマイト構造であった。アルミナ水和物の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を表3に示す。

【0144】アルミナ水和物の乾燥粉末（表3のa及びb）を各1種類づつ重量比で1：1の固形分比率で混合してから実施例1と同じ固形分濃度になるようにイオン交換水に分散した。その後、実施例1と同じポリビニルアルコール分散液を実施例1と同じ顔料／バインダー固形分混合比になるように、混合アルミナ水和物分散液に添加して、実施例1と同じ方法で攪拌し、実施例1と同じPETフィルムに同じ乾燥厚みになるように塗工した。それぞれの分散液が塗布されたPETフィルムをオーブンに入れて、温度80℃で30分間加熱・乾燥して厚さ30μmのインク受容層の形成された被記録媒体を得た。実施例1と同じようにインク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その測定結果を表4に示す。

【0145】（実施例13～16）原料パルプとしてフリーネス（C. S. F.）370mlの広葉樹さらしクラフトパルプ（LBKP）80部および410mlの針

葉樹クラフトパルプ（NBKP）20部を使用した。これに填材として実施例1～4のアルミナ水和物をパルプ固形分に対して10重量%混合し、歩留まり向上剤としてカチオン化澱粉（王子ナショナル社製、CATOF）を同じくパルプ固形分に対して0.3重量%内添させ、さらに抄紙直前にポリアクリルアמיד系歩留まり向上剤（星光化学工業製、パールフロックFR-X）を0.05重量%添加し、TAPPI標準シートフォーマーを用いて坪量70g/m²に抄紙した。次に濃度2%の酸化澱粉（日本食品社製、MS3800）溶液をサイズプレス装置で付着させて、100℃で乾燥させて被記録媒体を得た。その測定結果を表5に示す。

【0146】（実施例17～20）実施例5～8のアルミナ水和物のコロイダルゾルを用いたことを除いて実施例13と同様にして抄紙した。次に実施例13と同じ濃度の酸化澱粉溶液を実施例13と同じサイズプレス装置を用いて付着させて、135℃で乾燥させて被記録媒体を得た。その測定結果を表5に示す。

【0147】（実施例21～24）実施例9～12のアルミナ水和物を実施例9～12と同じように組み合わせることを除いて実施例13と同様に抄紙した。次に実施例13と同じ濃度の酸化澱粉溶液を実施例13と同じサイズプレス装置を用いて付着させて、90℃で乾燥させて被記録媒体を得た。その測定結果を表6に示す。

【0148】

【表3】

表 3

| 熟成条件、測定結果 | 実施例09a | 実施例09b | 実施例10a | 実施例10b | 実施例11a | 実施例11b | 実施例12a | 実施例12b |
|-------------------------|-------------|-------------|--------|--------|-------------|-------------|--------|--------|
| 熟成前pH | 6.3 | 6.5 | 7.0 | 6.8 | 5.8 | 5.8 | 7.3 | 7.4 |
| 熟成温度(℃) | 150 | 120 | 65 | 50 | 155 | 115 | 55 | 40 |
| 熟成期間 | 5時間 | 6時間 | 10日間 | 10日間 | 4時間 | 5時間 | 12日間 | 12日間 |
| 熟成装置 | オート クレーブ | オート クレーブ | オープン | オープン | オート クレーブ | オート クレーブ | オープン | オープン |
| 乾燥温度(℃) | 180 | 80 | 180 | 80 | 180 | 80 | 180 | 80 |
| 二酸化チタン含有量 (ICP、重量%) | ----- | ----- | ----- | ----- | 0.150 | 0.150 | 0.150 | 0.150 |
| 二酸化チタン含有量 (ESCA、重量%) | ----- | ----- | ----- | ----- | 0.109 | 0.108 | 0.108 | 0.109 |
| 同表面エッチング後 100秒 | ----- | ----- | ----- | ----- | 0.052 | 0.051 | 0.051 | 0.052 |
| 500秒 | ----- | ----- | ----- | ----- | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 粒子形状 | 板状 | 板状 | 板状 | 板状 | 板状 | 板状 | 板状 | 板状 |
| 平均粒子径(nm) | 29.0 | 27.0 | 28.0 | 28.0 | 29.0 | 27.0 | 29.0 | 29.0 |
| アスペクト比 | 7.5 | 6.8 | 5.9 | 7.1 | 7.3 | 6.5 | 5.6 | 7.2 |
| 転移点温度(℃) | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 |
| 面間隔(nm) | 0.617 | 0.622 | 0.615 | 0.621 | 0.617 | 0.620 | 0.616 | 0.623 |
| 結晶厚さ(nm) | 13.0 | 3.5 | 15.0 | 4.0 | 13.3 | 4.5 | 14.0 | 3.0 |

【0149】

【表4】

表 4

| 測定項目 | | 実施例 09 | 実施例 10 | 実施例 11 | 実施例 12 | |
|-------------------------------------|-----------|----------|----------|----------|----------|--------|
| 面間隔 (nm) | | 0. 6 1 9 | 0. 6 1 8 | 0. 6 1 9 | 0. 6 2 0 | |
| 結晶厚さ (nm) | | 7. 8 | 9. 0 | 8. 7 | 8. 3 | |
| BET 比表面積 (m ² /g) | | 205 | 165 | 205 | 175 | |
| 平均細孔半径 (nm) | | 7. 3 | 7. 0 | 5. 9 | 7. 7 | |
| 半値幅 (nm) | | 4. 4 | 2. 2 | 3. 7 | 2. 4 | |
| 細孔分布極大1 (nm) | | 7. 2 | 10. 5 | 7. 5 | 9. 7 | |
| 細孔分布極大2 (nm) | | ----- | 3. 5 | ----- | 2. 3 | |
| 細孔容積 (ccm ³ /g) | | 0. 5 8 | 0. 5 6 | 0. 5 7 | 0. 5 8 | |
| (ccm ³ /m ²) | | 9. 0 | 8. 5 | 8. 8 | 8. 6 | |
| 極大2の容積比 (%) | | ----- | 5 | ----- | 4 | |
| 相対圧差 (ΔP) | | 0. 0 3 | 0. 0 4 | 0. 0 4 | 0. 0 3 | |
| ヘイズ | | 4. 9 | 4. 3 | 4. 4 | 4. 1 | |
| クラック | | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| カール | | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| タック | | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 印字特性 | 乾燥性 | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | 画像濃度 | Y | 1. 7 6 | 1. 7 3 | 1. 7 9 | 1. 7 5 |
| | | M | 1. 7 3 | 1. 7 5 | 1. 7 4 | 1. 7 7 |
| | | C | 1. 7 7 | 1. 7 4 | 1. 7 6 | 1. 7 9 |
| | | Bk | 1. 8 1 | 1. 7 5 | 1. 7 4 | 1. 7 4 |
| | 滲み | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | ビーディング | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | ハジキ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | ドット径 (μm) | Y | 99 | 93 | 97 | 98 |
| | | M | 97 | 95 | 95 | 93 |
| | | C | 98 | 96 | 98 | 92 |
| | | Bk | 96 | 92 | 94 | 93 |

【0150】

【表5】

表 5

| 測定項目 | | 実施例 13 | 実施例 14 | 実施例 15 | 実施例 16 | 実施例 17 | 実施例 18 | 実施例 19 | 実施例 20 | |
|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|
| 面間隔 (nm) | | 0. 6 1 8 | 0. 6 1 9 | 0. 6 1 8 | 0. 6 1 9 | 0. 6 1 8 | 0. 6 1 9 | 0. 6 1 8 | 0. 6 1 9 | |
| 結晶厚さ (nm) | | 8. 0 | 7. 0 | 7. 5 | 6. 5 | 7. 7 | 7. 2 | 6. 9 | 6. 3 | |
| 粉落ち | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| カール | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| タック | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 印字特性 | 乾燥性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | 画像濃度 | Y | 1. 1 6 | 1. 1 3 | 1. 1 9 | 1. 1 5 | 1. 1 1 | 1. 1 4 | 1. 1 5 | 1. 1 7 |
| | | M | 1. 1 3 | 1. 1 5 | 1. 1 4 | 1. 1 7 | 1. 1 1 | 1. 1 8 | 1. 1 9 | 1. 1 3 |
| | | C | 1. 1 7 | 1. 1 4 | 1. 1 6 | 1. 1 9 | 1. 1 2 | 1. 1 2 | 1. 1 4 | 1. 1 2 |
| | | Bk | 1. 1 8 | 1. 1 5 | 1. 1 4 | 1. 1 4 | 1. 1 5 | 1. 1 5 | 1. 1 6 | 1. 1 5 |
| | 滲み | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | ビーディング | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | ハジキ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | ドット径 (μm) | Y | 1 0 9 | 1 0 3 | 1 0 7 | 1 0 8 | 1 0 2 | 1 0 6 | 1 0 8 | 1 0 4 |
| | | M | 1 0 7 | 1 0 5 | 1 0 5 | 1 0 3 | 1 0 5 | 1 0 3 | 1 0 2 | 1 0 7 |
| | | C | 1 0 8 | 1 0 6 | 1 0 8 | 1 0 2 | 1 0 7 | 1 0 2 | 1 0 3 | 1 0 5 |
| | | Bk | 1 0 6 | 1 0 2 | 1 0 4 | 1 0 3 | 1 0 3 | 1 0 1 | 1 0 5 | 1 0 2 |

【0151】

【表6】

表 6

| 測定項目 | 実施例21 | 実施例22 | 実施例23 | 実施例24 |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|
| 面間隔 (nm) | 0. 6 1 9 | 0. 6 1 8 | 0. 6 1 9 | 0. 6 2 0 |
| 結晶厚さ (nm) | 7. 8 | 9. 0 | 8. 7 | 8. 3 |
| 粉落ち | ○ | ○ | ○ | ○ |
| カール | ○ | ○ | ○ | ○ |
| タック | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 印字特性 | | | | |
| 乾燥性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 画像濃度 | Y | 1. 1 5 | 1. 1 5 | 1. 1 3 |
| | M | 1. 1 0 | 1. 1 3 | 1. 1 5 |
| | C | 1. 1 5 | 1. 1 7 | 1. 1 1 |
| | Bk | 1. 1 8 | 1. 1 5 | 1. 1 3 |
| 滲み | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ビーディング | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ハジキ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ドット径 (μ m) | Y | 105 | 101 | 104 |
| | M | 103 | 102 | 105 |
| | C | 104 | 102 | 103 |
| | Bk | 105 | 101 | 107 |

【0152】（比較例1～4）実施例1及び2と同じ方法でアルミナ水和物のコロイダルゾルを得た。実施例1と同じスプレードライヤーを用いて入り口温度80℃（比較例1, 3）、180℃（比較例2, 4）で乾燥してアルミナ水和物粉末を得た。ここで比較例1, 2は実施例1のアルミナ水和物のコロイダルゾルを、比較例3, 4は実施例2のアルミナ水和物のコロイダルゾルを夫々用いた。このアルミナ水和物を用いたことを除いて実施例1と同様にして被記録媒体を得た。実施例1と同じようにインク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その測定結果を表7に示す。

【0153】（比較例5～8）実施例9aと9b及び実施例10aと10bのアルミナ水和物粉末を夫々、重量比で15：1（比較例5, 7）、1：15（比較例6, 8）になるように混合し、実施例1と同じ固形分濃度15%の分散液を4種類調整した。

【0154】ここで比較例5は、9a：9b＝15：1、比較例6は9a：9b＝1：15、比較例7は10a：10b＝15：1、比較例8は10a：10b＝1：15である。

【0155】これらを実施例1で用いたポリビニルアルコール分散液に、実施例1と同じ顔料／バインダー固形分混合比になるように混合して、実施例1と同じ方法で攪拌してから、実施例1と同じPETフィルムに同じ乾燥厚みになるように塗工した。それぞれの分散液が塗布されたPETフィルムをオープンに入れて、温度100℃で1時間加熱・乾燥してインク受容層の形成された被記録媒体を得た。実施例1と同じようにインク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その測定結果を表7に示す。

【0156】（比較例9～11）特開平5-32413号公報の実施例1に記載された方法、特開平5-32414号公報の実施例1に記載された方法、同実施例2に記載された方法でそれぞれアルミナゾルを得た。実施例1と同じポリビニルアルコール分散液と実施例1と同じ顔料／バインダー固形分混合比になるように前記アルミナゾル混合物に添加して、実施例1と同じ方法で攪拌してから、実施例1と同じPETフィルムに同じ乾燥厚みになるように塗工した。それぞれの分散液が塗布されたPETフィルムをオープンに入れて、温度100℃で1時間加熱・乾燥してインク受容層の形成された被記録媒体を得た。実施例1と同じようにインク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その測定結果を表8に示す。

【0157】（比較例12～15）擬ペーマイト構造のアルミナゾル（触媒化成社製、AS-3）、同アルミナゾル（触媒化成社製、AS-2）、同アルミナゾル（触媒化成社製、AS-1）、同アルミナゾル（日産化学社製、520）を用いて、実施例1と同じポリビニルアルコール分散液と実施例1と同じ顔料／バインダー固形分混合比になるように前記アルミナゾル混合物に添加して、実施例1と同じ方法で攪拌してから、実施例1と同じPETフィルムに同じ乾燥厚みになるように塗工した。それぞれの分散液が塗布されたPETフィルムをオープンに入れて、温度100℃で1時間加熱・乾燥してインク受容層の形成された被記録媒体を得た。実施例1と同じようにインク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その測定結果を表8に示す。

【0158】

【表7】

表 7

| 測定項目 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 |
|------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 面間隔 (nm) | 0.624 | 0.617 | 0.622 | 0.615 | 0.617 | 0.622 | 0.615 | 0.621 |
| 結晶厚さ (nm) | 3.0 | 13.2 | 3.3 | 15.5 | 12.4 | 4.1 | 14.3 | 4.7 |
| BET比表面積 (m ² /g) | 215 | 215 | 161 | 161 | 229 | 228 | 183 | 181 |
| 平均細孔半径 (nm) | 7.2 | 7.1 | 6.9 | 7.0 | 6.2 | 6.1 | 6.6 | 6.7 |
| 半値幅 (nm) | 3.5 | 3.4 | 2.1 | 2.2 | 3.1 | 3.3 | 2.4 | 2.3 |
| 細孔分布極大1 (nm) | 7.2 | 7.1 | 11.3 | 11.2 | 5.9 | 6.0 | 9.3 | 9.5 |
| 細孔分布極大2 (nm) | ----- | ----- | 3.2 | 3.1 | ----- | ----- | 2.5 | 3.0 |
| 細孔容積 (cm ³ /g) | 0.60 | 0.60 | 0.58 | 0.58 | 0.57 | 0.57 | 0.58 | 0.58 |
| (cm ³ /m ²) | 8.9 | 8.8 | 8.6 | 8.6 | 8.9 | 8.9 | 8.8 | 8.8 |
| 極大2の容積比 (%) | ----- | ----- | 7 | 7 | ----- | ----- | 5 | 5 |
| 相対圧差 (ΔP) | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| ヘイズ | 5.0 | 35.0 | 5.2 | 40.1 | 38.1 | 4.9 | 33.5 | 4.7 |
| クラック | △ | × | × | △ | × | × | △ | △ |
| カール | × | × | × | × | × | × | × | × |
| タック | × | ○ | △ | ○ | ○ | △ | ○ | × |
| 印字特性 | 乾燥性 | △ | ○ | △ | ○ | ○ | △ | ○ |
| | 画像濃度 | Y | 1.65 | 1.55 | 1.63 | 1.57 | 1.53 | 1.62 |
| | | M | 1.60 | 1.53 | 1.65 | 1.55 | 1.55 | 1.66 |
| | | C | 1.65 | 1.57 | 1.61 | 1.53 | 1.54 | 1.64 |
| | | Bk | 1.63 | 1.55 | 1.63 | 1.53 | 1.56 | 1.63 |
| | 滲み | × | ○ | △ | ○ | ○ | × | △ |
| | ビーディング | × | ○ | × | △ | △ | ○ | × |
| | ハジキ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | ドット径 (μm) | Y | 95 | 107 | 94 | 103 | 109 | 96 |
| | | M | 93 | 102 | 95 | 101 | 106 | 93 |
| | | C | 87 | 98 | 85 | 97 | 98 | 84 |
| | | Bk | 95 | 101 | 92 | 107 | 106 | 97 |

【0159】

【表8】

表 8

| 測定項目 | 比較例9 | 比較例10 | 比較例11 | 比較例12 | 比較例13 | 比較例14 | 比較例15 |
|------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 面間隔 (nm) | 0.617 | 0.615 | 0.613 | 0.622 | 0.626 | 0.624 | 0.621 |
| 結晶厚さ (nm) | 10.5 | 13.5 | 14.7 | 5.3 | 4.3 | 4.6 | 5.5 |
| BET比表面積 (m ² /g) | 250 | 255 | 260 | 225 | 268 | 240 | 280 |
| 平均細孔半径 (nm) | 7.0 | 7.0 | 5.5 | 2.0 | 1.6 | 1.8 | 1.5 |
| 半値幅 (nm) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.7 | 0.5 | 0.7 | 0.5 |
| 細孔分布極大1 (nm) | 7.0 | 7.0 | 5.5 | 2.0 | 1.6 | 1.8 | 1.5 |
| 細孔分布極大2 (nm) | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 細孔容積 (cm ³ /g) | 0.67 | 0.69 | 0.68 | 0.60 | 0.37 | 0.35 | 0.21 |
| (cm ³ /m ²) | 9.3 | 9.5 | 9.6 | 6.8 | 4.2 | 4.0 | 2.9 |
| 極大2の容積比 (%) | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 相対圧差 (ΔP) | 0.25 | 0.23 | 0.21 | 0.22 | 0.25 | 0.24 | 0.28 |
| ヘイズ | 30.0 | 35.0 | 40.0 | 5.0 | 6.3 | 5.2 | 5.4 |
| クラック | × | × | × | × | × | × | × |
| カール | × | × | × | × | × | × | × |
| タック | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ | △ |
| 印字特性 | 乾燥性 | △ | ○ | △ | ○ | × | × |
| | 画像濃度 | Y | 1.60 | 1.58 | 1.63 | 1.67 | 1.65 |
| | | M | 1.80 | 1.78 | 1.65 | 1.49 | 1.48 |
| | | C | 1.45 | 1.47 | 1.61 | 1.55 | 1.44 |
| | | Bk | 1.60 | 1.56 | 1.63 | 1.51 | 1.49 |
| | 滲み | ○ | ○ | ○ | × | × | × |
| | ビーディング | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| | ハジキ | × | × | × | ○ | ○ | ○ |
| | ドット径 (μm) | Y | 85 | 87 | 84 | 93 | 96 |
| | | M | 93 | 92 | 93 | 91 | 97 |
| | | C | 107 | 108 | 105 | 87 | 84 |
| | | Bk | 95 | 93 | 92 | 97 | 100 |

【0160】

【発明の効果】本発明は、以下に示す顕著な効果を有する。

【0161】1. 被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔を0.617nmを越え0.620nm

mにして、アルミナ水和物表面の疎水性部分と親水性部分の量的バランスを最適化することで、インク染料の選択性が良好になる。親水性染料を含むインクと疎水性染料を含むインクのどちらを用いて印字しても、あるいは併用して印字を行なっても、印字部の光学濃度、ドット

径がほぼ同じになり、色バランスも良くなる。

【0162】また別の実施形態として被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔が0.617nm以下のアルミナ水和物と面間隔が0.620nm以上のアルミナ水和物を組み合わせることによって、さらに積極的に疎水性部分と親水性部分の比率を調整してインク染料の選択性を良くすることができる。

【0163】2. 被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶厚さを6.0~10.0nmに調整することによって、透明性、インク吸収性および染料の吸着性が良く、かつクラック、粉落ち、カール、タックが少ない被記録媒体が得られる。

【0164】3. 被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔が0.617nm以下では(010)面に垂直方向の結晶厚さが著しく大きくなることを見出した。面間隔を0.617nmを越える範囲に調整す

ることによって結晶厚さを6.0~10.0nmの範囲に調整することが可能であり、前記(020)面の面間隔と(010)面に垂直方向の結晶厚さの両者を最適化することができる。その結果、インクを選択性とインク吸収性、透明性やクラック、粉落ち、カール、タックなどの特性をすべて満足した被記録媒体を得ることができる。

【0165】4. 本発明では細孔径分布、細孔容積だけでなく、被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔および(010)面に垂直方向の結晶厚さを最適値にすることにより、インク吸収性や印字濃度を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔と(010)面に垂直方向の結晶厚さの関係を示す図である。

【図1】

